



## Resistencia a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo en diferentes condiciones metalúrgicas

**Natalia Silvina Zadorozne**

Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato" - Universidad Nacional de General San Martín  
Comisión Nacional de Energía Atómica

### RESUMEN

La Aleación C-22<sup>®</sup> es reconocida por sus excelentes propiedades frente a la corrosión en una amplia variedad de condiciones ambientales. Recientemente se han introducido dos nuevas aleaciones a la familia Ni-Cr-Mo, la C-22HS<sup>®</sup> y la HYBRID-BC1<sup>®</sup>. La microestructura original de estas aleaciones es una solución sólida fcc (MA: Mill Annealing). En el rango de temperaturas de 300-650°C ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (LRO: Long Range Ordering). A mayores temperaturas, ocurre la precipitación de intermetálicos en bordes de grano.

Se aplicaron técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento frente a la corrosión general y localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo, en soluciones de NaCl 1 mol/L y HCl 1mol/L a 90°C. Se utilizaron probetas con diferentes tratamientos térmicos.

Las aleaciones presentaron velocidades de corrosión muy bajas en NaCl 1M, mientras que en HCl 1M, la aleación HYBRYD-BC1 presentó velocidades muy inferiores al resto de las aleaciones. La aleación HYBRYD-BC1 presentó una menor susceptibilidad de la corrosión en rendijas que las aleaciones C-22HS y C-22, en la condición metalúrgica MA. Los tratamientos térmicos produjeron un leve aumento de la susceptibilidad a la corrosión en rendijas de la aleación C-22HS, pero no de la C-22. El mejor desempeño de aleación HYBRID-BC1 en 1 mol / L HCl y su mayor resistencia a la corrosión por grietas en 1 mol / l de NaCl se atribuye a su alto contenido de molibdeno.

**Palabras clave:** Aleaciones Ni-Cr-Mo, N06022, C22-HS, HYBRID BC1.

### ABSTRACT

Alloy C-22 shows an outstanding corrosion resistance in a wide variety of highly-corrosive environments. Due to its excellent corrosion resistance in oxidizing and reducing environments, Alloy C-22 has been selected as a candidate for the fabrication of the corrosion-resistant outer shell of the high-level nuclear waste containers. New Ni-Cr-Mo alloys have been developed due to the increasing demand of the industry for corrosion resistant alloys with particular properties; alloy C-22HS and alloy HYBRID-BC1. The Mill Annealed condition (MA) of the Ni-Cr-Mo alloys is an fcc solid solution.. A Long Range Ordering (LRO) reaction can occur in the range of 350°C to 600°C. Topologically or Tetrahedrally Closed Packed (TCP) phases, may form when the Ni-Cr-Mo alloys are exposed in the range of 600°C to 1100 °C.

The aim of the present work was to compare the general corrosion rate and the crevice corrosion susceptibility of alloys C-22, C-22HS and HYBRID-BC1 in different metallurgical conditions when exposed to 1 mol/L NaCl and 1 mol/L HCl at 90°C. The effects of the alloy composition and different heat treatments were assessed.

Corrosion rates of approximately 0.1 µm/yr were found in 1 mol/L NaCl for all the tested alloys in the studied metallurgical conditions. In 1 mol/L HCl, alloys C-22 and C-22HS showed corrosion rates in the range of 1 to 3 mm/yr, while alloy HYBRID-BC1 showed corrosion rates of ca 10 µm/yr. None of the performed thermal aging treatments affected the corrosion rate of the tested



*alloys in the studied conditions. Alloy HYBRID-BC1 showed lower crevice corrosion susceptibility than alloys C-22 and C-22HS in 1 mol/L NaCl at 90°C. Thermal aging treatments performed to alloy C-22 did not affect its crevice corrosion resistance, while the age hardening treatment performed to alloy C-22HS slightly reduced its crevice corrosion resistance. The better performance of alloy HYBRID-BC1 in 1 mol/L HCl and its higher crevice corrosion resistance in 1 mol/L NaCl were attributed to its higher molybdenum content.*

## 1. INTRODUCCIÓN

El níquel (Ni) puede alearse con diferentes metales para producir diversas familias de aleaciones. Cada una de estas familias es diseñada para aplicaciones específicas. La familia más versátil dentro de las aleaciones de base níquel es la familia Ni-Cr-Mo o aleaciones tipo C, las cuales proporcionan excelente resistencia a la corrosión tanto en ácidos reductores como oxidantes <sup>[1, 6]</sup>. Dentro de esta familia se encuentra la aleación C-22 o UNS N06022, la cual ha sido diseñada para resistir la corrosión en los medios más comúnmente hallados en la industria. Gracias a estas excelentes propiedades frente a la corrosión, es una de las candidatas para la fabricación de contenedores de residuos nucleares de alta actividad <sup>[1, 2, 6, 8, 9]</sup>. La creciente demanda por parte de la industria, de materiales que presenten una buena combinación de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica, ha llevado a desarrollar nuevas aleaciones. Una de ellas es la aleación C-22HS. Esta aleación ofrece un comportamiento frente a la corrosión similar a todas las aleaciones Tipo-C con la característica que puede duplicar su resistencia mecánica por medio de un tratamiento térmico <sup>[3, 11]</sup>. Otra aleación de esta familia, desarrollada recientemente, es la aleación HYBRID-BC1. Su elevado contenido de Mo le permite una resistencia superior en ácidos reductores (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), y la adición de Cr le brinda resistencia a la corrosión localizada en medios que contienen cloruros, e incluso puede soportar altos niveles de impurezas oxidantes <sup>[4, 10]</sup>.

La microestructura original de las aleaciones Ni-Cr-Mo es una solución sólida con estructura cristalina fcc, obtenida por

tratamiento térmico de solubilizado en fábrica (MA: *Mill Annealing*). Las temperaturas de solubilizado se hallan en el rango de 1050-1200°C. Cuando estas aleaciones se someten a tratamientos térmicos, ocurren diferentes transformaciones de fase, de acuerdo al rango de temperaturas considerado. En el rango de 300-650°C ocurre una transformación de ordenamiento de largo alcance (LRO: *Long Range Ordering*). Esta reacción es homogénea, sin nucleación preferencial en borde de grano o de maclas. La composición química de la fase ordenada es similar a la composición de la matriz, por lo cual no se produce una disminución de las propiedades frente a la corrosión, pero sí origina un aumento de la resistencia mecánica y una moderada pérdida de la ductilidad <sup>[5, 6, 9, 12]</sup>. Esta transformación se completa luego de 1000 horas de envejecido a 600°C para la aleación C-22 <sup>[5, 6]</sup>. En cambio, para la aleación C-22HS el tiempo de envejecido se reduce a 48 horas <sup>[11]</sup>. Esto permite obtener una aleación con excelentes propiedades frente a la corrosión y elevada resistencia mecánica. En el rango de temperaturas de 600-1000°C, se presenta la precipitación de intermetálicos denominados fases topológicamente compactas (TCP: *Topologically ó Tetrahedrally Closed Packed*). Dentro de este grupo se hallan las fases  $\mu$ ,  $\sigma$ , P y Laves. Este proceso es heterogéneo, comienza en bordes de grano y, para mayores tiempos de exposición continua en maclas y dentro de los granos. La precipitación de intermetálicos vuelve a la aleación susceptible a la corrosión intergranular <sup>[5, 6, 14]</sup>.

El estudio de la resistencia a la corrosión, tanto general como localizada, de la aleación C-22 ha recibido una particular



atención en relación a su potencial uso como material para contenedores de residuos radiactivos. En la actualidad, hay una cantidad significativa de información sobre la resistencia a la corrosión de la aleación C-22, en soluciones que contiene cloruros y a elevada temperatura<sup>[2,5-7]</sup>. Esta aleación puede servir como base para la comparación de la resistencia a la corrosión con las aleaciones recientemente desarrolladas. Las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1 difieren principalmente en sus contenidos de cromo y molibdeno (TABLA I). La selección de esta serie de aleaciones para un estudio comparativo se realizó con el objetivo de poder entender mejor los efectos del Cr y el Mo en la pasividad y en la corrosión localizada de las aleaciones Tipo-C. En este trabajo se utilizaron métodos y parámetros electroquímicos (curvas de polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica, seguimiento del potencial de corrosión y determinación del potencial de repasivación) para evaluar en forma comparativa, el comportamiento frente a la corrosión general y localizada de las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1, en soluciones de NaCl 1M y HCl 1M, a 90°C. Se establecerá el efecto de la composición química de las aleaciones y se buscará determinar los efectos de las diferentes transformaciones de fase del sistema.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se dispuso de probetas de las aleaciones C-22, C22-HS y HYBRID-BC1, cuyas composiciones químicas nominales se muestran en la TABLA I<sup>[2-4]</sup>. Las probetas se utilizaron en la condición *Mill Annealed* (MA). Adicionalmente, se realizaron tratamientos térmicos a probetas de las aleaciones C-22 y C-22HS. Los mismos se detallan en la TABLA II. Se utilizaron dos tipos de probetas geométricamente diferentes: (a) probetas prismáticas para el estudio de la corrosión generalizada, y (b) probetas PCA (*Prism Crevice Assembly*) para el estudio de la

corrosión en rendijas. Las probetas prismáticas fueron paralelepípedos de dimensiones aproximadas 12 mm x 12 mm x 15 mm. Esta probeta es una variación de la que se encuentra en la norma ASTM G5-94<sup>[16]</sup>. La misma se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico, la cual se introduce en un portaprobeta de vidrio y es aislada de la solución con una junta de PTFE (Politetrafluoretileno). Esta junta determina una rendija de aproximadamente 0,75 cm<sup>2</sup> de superficie. Se aplica un torque adecuado a la rosca para evitar el pasaje de solución hacia la zona del contacto eléctrico con la varilla roscada. El área de la muestra expuesta a la solución es de 10 cm<sup>2</sup> aproximadamente. La probeta PCA (*Prism Crevice Assembly*), fabricada en base a la norma ASTM G192-08<sup>[18]</sup>, consiste en un paralelepípedo de dimensiones aproximadas 19 mm x 19 mm x 9,5 mm, con un orificio central circular de 7 mm de diámetro.

Dos formadores de rendijas de material cerámico recubierto con cinta de PTFE (Politetrafluoretileno ó Teflon®) se ajustan contra las caras de la probeta con un torque de 5 N.m, mediante un tornillo de titanio introducido a través del orificio central, y ajustado por una tuerca. Los formadores de rendija utilizados se basan en la geometría descrita en la norma ASTM G 48<sup>[17]</sup>. El tornillo se envuelve con cinta de PTFE para evitar el contacto eléctrico con la probeta. Cada probeta se rosca a una varilla metálica que se utiliza como contacto eléctrico y se introduce en un portaprobetas. Esta varilla se aísla de la solución mediante una junta de PTFE que determina otra rendija sobre la probeta en la parte superior (similar a la rendija de la probeta prismática). El área de la muestra expuesta a la solución es de 14 cm<sup>2</sup> aproximadamente (área ocluida aproximada: 2,0 cm<sup>2</sup>). Todas las probetas fueron pulidas dentro de la hora previa a cada ensayo con papeles abrasivos hasta una terminación superficial de 600.

**TABLA I:** Composición nominal de las aleaciones de níquel.

Aleación	Composición nominal en peso (%) (* Valores Máximos)											
	Ni	Cr	Mo	W	Fe	Co	Si	Mn	C	V	Al	B
<b>C-22</b>	56	22	13	3	3	2,5*	0,08*	0,5*	0,01*	0,35*	-	-
<b>C22-HS</b>	61	21	17	1*	2*	1*	0,08*	0,8*	0,01*	-	0,5*	0,006*
<b>HYBRID-BC1</b>	62	15	22	-	2*	-	0,08	0,25	0,01*	-	0,5*	-

**TABLA II:** Tratamiento térmicos de las aleaciones Ni-Cr-Mo

Aleación	Probeta	Tratamiento térmico	Microestructura obtenida
<b>C-22</b>	PCA	10 horas a 760°C	Cobertura completa de bordes de grano con precipitados de fases TCP
		5 minutos a 870°C	Posible precipitación de fases TCP en bordes de grano
		30 minutos a 870°C	Precipitación de fases TCP en bordes de grano
	Prismática	1000 horas a 538°C	Ordenamiento de largo alcance (LRO)
<b>C-22HS</b>	Prismática y PCA	16 horas a 705°C, enfriamiento en horno hasta 605°C y 32 horas a 605°C.	Ordenamiento de largo alcance Posible precipitación de fases TCP en bordes de grano(ETT)

Se utilizó una celda electroquímica convencional, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado ( $E_{ECS}$ ) ( $E_{ECS} = E_{ENH} + 0,244$  V). Todos los valores de potencial mencionados en adelante se darán con respecto a éste ( $V_{ECS}$ ). El electrodo de referencia, montado en un compartimiento exterior refrigerado por agua, se conectó con la solución mediante un capilar de Luggin. La celda se mantuvo a una temperatura constante de  $90 \pm 0,5^\circ\text{C}$  mediante un baño de agua suministrado por un termostato. Además, se evitó la concentración de la solución por evaporación mediante el uso de un condensador refrigerado por agua que contó de una trampa de agua <sup>[5-7]</sup>.

Se utilizaron soluciones de NaCl 1M, pH 6 y HCl 1M. Para los ensayos en medio desaireado, se desplazó el oxígeno disuelto en la solución mediante el burbujeo de nitrógeno durante 1 hora previa a la experiencia, y a lo largo de toda la misma. Se utilizó un potenciostato AUTOLAB® PGSTAT30.

Se realizaron curvas de polarización potenciodinámica, registro del potencial de corrosión en el tiempo durante 24 horas, y

espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). En los ensayos de EIS, se aplicó una onda de potencial sinusoidal de 10 mV de amplitud eficaz, realizándose un barrido de frecuencias entre 10 kHz y 1 mHz, tomando cinco frecuencias por década. Para evaluar la susceptibilidad a la corrosión localizada se utilizó una técnica recientemente introducida para la determinación del potencial de repasivación de la corrosión en rendijas <sup>[13]</sup>. Este técnica es una modificación del método THE (ASTM G192) <sup>[18]</sup>. Consta de tres etapas: (1) barrido de potenciales en el sentido anódico hasta alcanzar una corriente de 30  $\mu\text{A}$ , (2) aplicación de esta misma corriente (30  $\mu\text{A}$ ) durante 2 horas, (3) barrido de potenciales en el sentido catódico hasta alcanzar una corriente negativa. La velocidad de barrido fue de 0,167 mV/s. Lo anterior se complementó con la observación de las muestras en los microscopios óptico y electrónico de barrido.

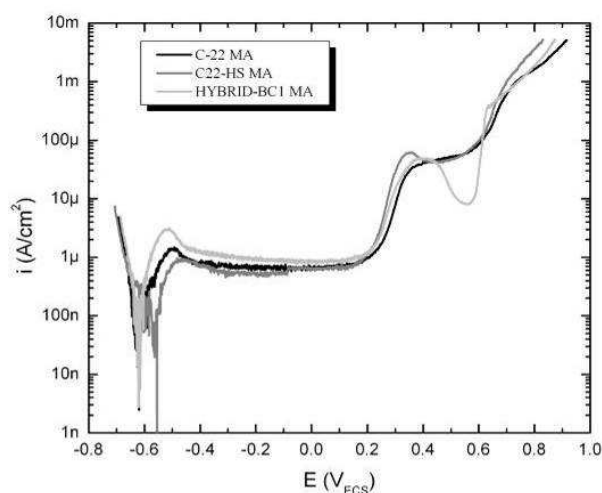
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Corrosión generalizada

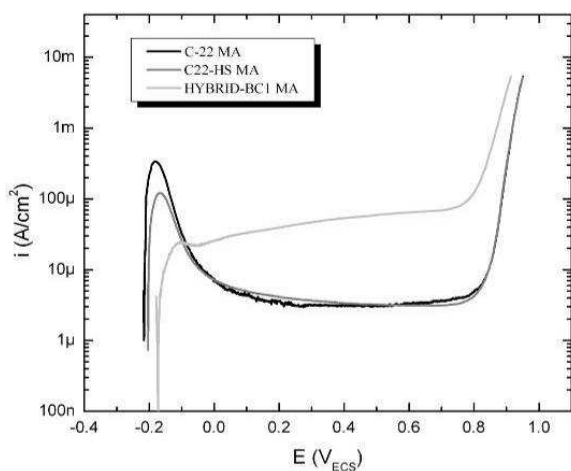
En las Figuras 1 y 2 se presentan las curvas de polarización de las aleaciones de níquel en



condición metalúrgica MA, realizadas en NaCl y HCl, respectivamente. Las curvas realizadas en probetas de aleaciones C-22 y C-22HS tratadas térmicamente (C-22 LRO y C-22HS ETT) presentaron características similares a las respectivas probetas MA. Las mismas no se presentan en el gráfico para una mayor claridad.



**Figura 1:** Curvas de polarización de las aleaciones de níquel en NaCl 1M, a 90°C.



**Figura 2:** Curvas de polarización de las aleaciones de níquel en HCl 1M, a 90°C.

En NaCl, las tres aleaciones presentaron una amplia zona de pasividad, seguida de un incremento de la corriente atribuido a la disolución transpasiva de uno o más aleantes (Mo, Cr y/o Ni). Las aleaciones con mayor

contenido de molibdeno (HYBRID-BC1 y C-22HS) presentaron una disminución de la corriente en la zona de transpasividad (pico anódico).

En HCl, las aleaciones C-22 y C-22HS presentaron un pico de transición activo/pasiva, seguido de una zona de pasividad, y un incremento abrupto de la corriente al superar los 0,8 V<sub>ECS</sub>. En cambio, la aleación HYBRID-BC1 no presentó un pico anódico, sino una zona pseudo-pasiva con una densidad de corriente un orden de magnitud mayor a la observada para las otras aleaciones. La ausencia de un pico de transición activo/pasiva puede atribuirse al mayor contenido de molibdeno de la aleación HYBRID-BC1. La densidad de corriente de pasividad en HCl fue mayor para la aleación HYBRID-BC1, posiblemente debido a su menor contenido de cromo.

En el seguimiento del potencial de corrosión (E<sub>CORR</sub>) en NaCl 1M, de probetas de las aleaciones C-22 MA y LRO, C-22HS MA y ETT, y HYBRID-BC1 MA, se observó que todas las aleaciones mostraron un aumento significativo de E<sub>CORR</sub> en el tiempo. La aleación C-22HS presentó el mayor incremento de E<sub>CORR</sub>, tanto en la condición MA como ETT, alcanzando una diferencia máxima de 0,2 V. La mayor parte de esta variación se produjo en las primeras horas. En HCl 1M, todas las aleaciones presentaron variaciones de potencial muy pequeñas.

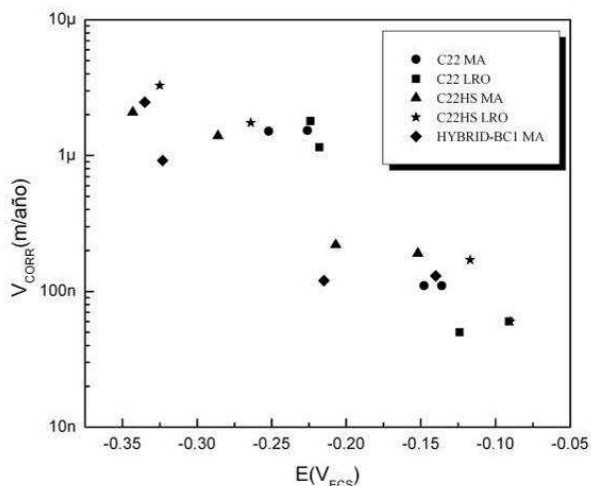
A partir de las mediciones de EIS, se obtuvieron valores de resistencia de polarización (R<sub>p</sub>). Para ello se realizaron ajustes de circuitos equivalentes sencillos mediante el software NOVA® 1.4 de AUTOLAB. Se utilizaron circuitos eléctricos con una a tres constantes de tiempo, de acuerdo a las características de cada diagrama de impedancia.

Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i<sub>CORR</sub>) y la velocidad de corrosión (v<sub>CORR</sub>) se utilizaron las ecuaciones (1) y (2). Las constantes utilizadas para el cálculo se presentan en la TABLA III.

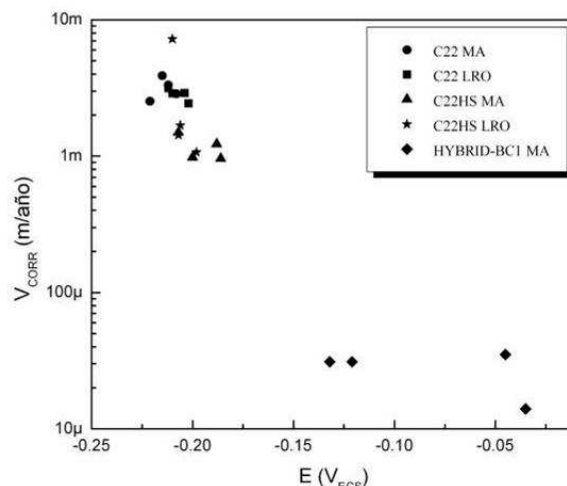
$$i_{CORR} = \frac{\beta_A \cdot \beta_C}{2.303(\beta_A + \beta_C)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

$$v_{CORR} = k \frac{i_{CORR}}{\rho} PE \quad (2)$$

Las velocidades de corrosión halladas para las distintas aleaciones de níquel en diferentes condiciones metalúrgicas, en NaCl 1M y HCl 1M, respectivamente, se presentan en las Figuras 3 y 4. Se representan las velocidades de corrosión a 1 hora y a 24 horas de inmersión. La velocidad de corrosión de las aleaciones en NaCl disminuyó en el tiempo en todos los casos.



**Figura 3:** Velocidad de corrosión de la aleaciones de níquel en NaCl 1M, a 90°C.



**Figura 4:** Velocidad de corrosión de la aleaciones de níquel en HCl 1M, a 90°C.

No se observaron grandes diferencias entre las distintas aleaciones, ni entre las distintas microestructuras. La velocidad de corrosión de las aleaciones en HCl se mantuvo aproximadamente constante en el tiempo. El desempeño de la aleación HYBRID-BC1 resultó ampliamente superior al de las aleaciones C-22 y C-22HS. Esto se atribuyó al efecto del molibdeno en medios ácidos reductores.

**TABLA III:** Constantes utilizadas para el cálculo de Velocidad de corrosión

Aleación	Pendientes de Tafel ( $\beta_A$ y $\beta_C$ )	Peso Equiv. (PE)	Densidad ( $\rho$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	Constante faradaica (k)
C-22	$\pm 0,12$ V/década	23,28	8,68	$3,27 \frac{\mu m \cdot g}{año \cdot cm \cdot \mu A}$
C-22HS		22,78	8,60	
HYBRID-BC1		22,77	8,83	

De las imágenes obtenidas en el microscopio de barrido correspondientes a las aleaciones luego del ensayo de EIS en HCl 1M, 90°C, se observó que la superficie de la aleación C-22 MA y LRO se encontraban cubierta de los productos de corrosión, mientras que la aleación C-22HS MA y ETT presentó ataque intergranular. Este ataque es producido por la presencia de fases TCP en los bordes de grano. Esto indica que el

tratamiento de solubilizado en fábrica (MA) de las probetas de la aleación C-22HS, no eliminó los precipitados TCP. En la aleación HYBRID-BC1 se observó levemente los bordes de grano y se pudo distinguir maclas dentro de la superficie de los granos.

#### Corrosión localizada

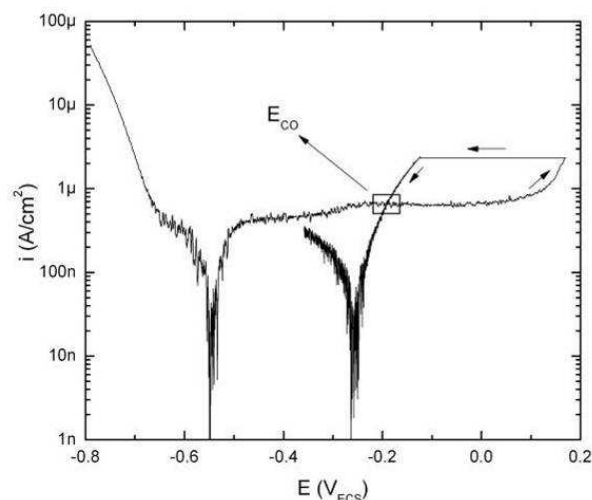
El potencial de repasivación ( $E_{CO}$ ) se definió como el potencial al cual la curva

potenciodinámica de barrido inverso (etapa 3) corta a la de barrido directo (etapa 1).  $E_{CO}$  se determinó en NaCl 1M, pH 6 a 90°C. En la Figura 5 se muestra una curva correspondiente a la aleación C-22 MA. En la TABLA IV se presentan los valores medios de  $E_{CO}^{PD-GS-PD}$  obtenidos para cada caso.

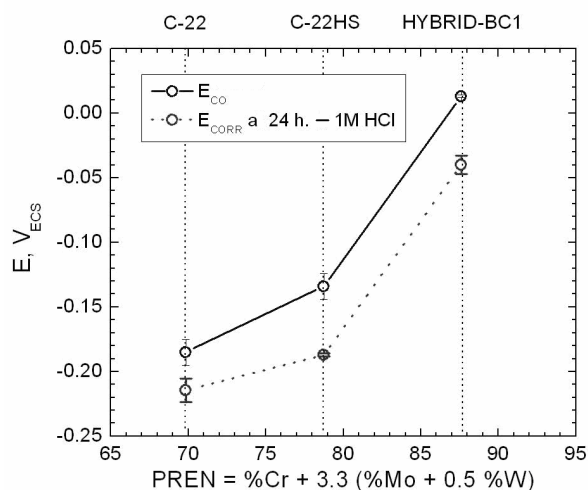
El valor de este potencial ( $E_{CO}$ ) es una medida de la susceptibilidad de la aleación frente a la corrosión en rendijas. Cuanto más bajo es el valor del potencial de repasivación, más susceptible es la aleación a la corrosión en rendijas, en una condición metalúrgica y en un medio determinados [15]. El efecto de la composición química y de los diferentes tratamientos térmicos puede evaluarse comparando los valores de  $E_{CO}$ . En la condición MA, la aleación HYBRID-BC1 presentó una menor susceptibilidad de la corrosión en rendijas que la C-22 y C-22HS (mayor  $E_{CO}$ ). Esto podría atribuirse a su mayor contenido de molibdeno. Los distintos tratamientos térmicos realizados a la aleación C-22 no produjeron una disminución de su resistencia a la corrosión en rendijas. En cambio, el envejecido realizado a aleación C-22HS (ETT) aumentó levemente su susceptibilidad a la corrosión en rendijas. En la Figura 6 se muestra  $E_{CO}$  en función del PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) [21]. El PREN es frecuentemente usado como una medida de la resistencia de la corrosión localizada de las aleaciones Ni-Cr-Mo [21]. En este gráfico se puede observar que el valor de  $E_{CO}$  se correlaciona muy bien con el valor hallado de PREN para cada aleación.

Las probetas PCA, una vez que se le retiran los formadores de rendijas después del ensayo de PD-GS-PD, se observaron en el microscopio de barrido. En las micrografías obtenidas se pudieron observar en las áreas atacadas debajo de los formadores de rendija. Se encontró corrosión intergranular en la probeta de la aleación C-22 envejecida por 10 horas a 760°C y en la probeta envejecida 30 minutos a 870°C. Esto se debió a la presencia de fases TCP y por el empobrecimiento adyacente en los límites de grano [22]. Se

observaron los bordes de grano de la aleación C-22HS tanto en condición metalúrgica MA como en la condición envejecida (ETT).



**Figura 5:** Determinación del potencial de repasivación de la aleación C-22 MA en NaCl 1M, a 90°C.



**Figura 6:** Potencial de repasivación ( $E_{CO}$ ) en NaCl 1M y el Potencial de corrosión ( $E_{CORR}$ ) a 24 h. de inmersión en HCl, en función del PREN para las aleaciones C-22, C-22HS y HYBRID-BC1.

Aleación	Tratamiento térmico	$E_{CO}$ ( $V_{ECS}$ )
C-22	MA	-0,185
	10 h. a 760°C	-0,183
	5 m. a 870°C	-0,171
	30 m. a 870°C	-0,177
	LRO	-0,198
C-22HS	MA	-0,134
	ETT	-0,177
HYBRID-BC1	MA	+0,013

**TABLA IV:** Potenciales de repasivación de aleaciones de níquel en NaCl 1M, a 90°C.

#### Efecto de los tratamientos térmicos

En general, las velocidades de corrosión ( $V_{CORR}$ ) de las probetas MA y tratadas térmicamente de las aleaciones C-22 y C-22HS, en NaCl 1M y en HCl 1M, no presentaron grandes diferencias (Figuras 3 y 4). Las  $V_{CORR}$  halladas de la aleación C-22 en condiciones metalúrgicas MA y LRO, en las condiciones estudiadas, son similares a las encontradas en la bibliografía [23].

Los tratamientos térmicos realizados en el presente trabajo a las aleaciones Ni-Cr-Mo, pueden ser clasificados en tres diferentes grupos:

- Grupo I (Precipitados TCP): incluyen los tratamientos térmicos los cuales producen (o posiblemente producen) la precipitación de fases TCP en el borde de grano. Estos tratamientos se realizaron a la aleación C-22: 10 horas a 760°C, 5 y 30 minutos a 870°C (TABLA II). Idénticos tratamientos son reportados en otros trabajos [22, 23].
- Grupo II (Precipitación LRO): incluye el tratamiento térmico que produce transformaciones de largo alcance (1000 horas a 538°C) realizado a probetas de la aleación C-22. El mismo tratamiento es reportado en otros trabajos [23].
- Grupo III (Precipitación LRO + TCP): incluye el tratamiento térmico realizado a las probetas de la aleación C-22HS, en

donde se producen transformaciones de largo alcance LRO con la posible precipitación de fases TCP en los bordes de grano (TABLA II).

El efecto de la presencia de fases TCP en los bordes de grano y en el material soldado ha sido estudiado detalladamente para la aleación C-22. Algunos autores refieren un efecto perjudicial sobre la resistencia a la corrosión [25-27], mientras que otros indican un efecto despreciable [22-24]. Dunn y col. señalaron que tratamientos térmicos cortos a 870°C realizados a la aleación C-22, causan una disminución del potencial de repasivación en soluciones de cloruros a 95°C [25-27]. Las mismas condiciones metalúrgicas de la aleación C-22, son estudiadas en el presente trabajo. Los resultados indican que ninguno de los tratamientos térmicos del Grupo I produce una disminución en la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22 (TABLA IV). Estos resultados derivados del método PD-GS-PD, son consistentes con los informados anteriormente, obtenidos a partir de las curvas de polarización cíclica (CPP). La precipitación de fases TCP a 760°C y 870°C no reduce la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, comparada con su condición metalúrgica MA. La diferencia entre los resultados de Dunn y col. [25-27] y los presentados en este trabajo, se atribuye a los distintos materiales utilización en los formadores de rendijas. Los formadores de rendijas de cerámico recubiertos con cinta PTFE, y la aplicación de un torque de 5 N.m (presente trabajo) brindan condiciones favorables para obtener una buena reproducibilidad en los ensayos para evaluar la corrosión en rendijas [28,29]. Los formadores de rendijas hechos de PTFE (Dunn y col.) [25-27] no deben ser utilizados porque generan condiciones poco reproducibles [30].

La transformación de largo alcance LRO (Grupo II) no produjo ninguna modificación en la resistencia a la corrosión en rendijas de la aleación C-22, comparada con su condición metalúrgica MA (TABLA IV). Este resultado es el esperado debido a que la fase ordenada es

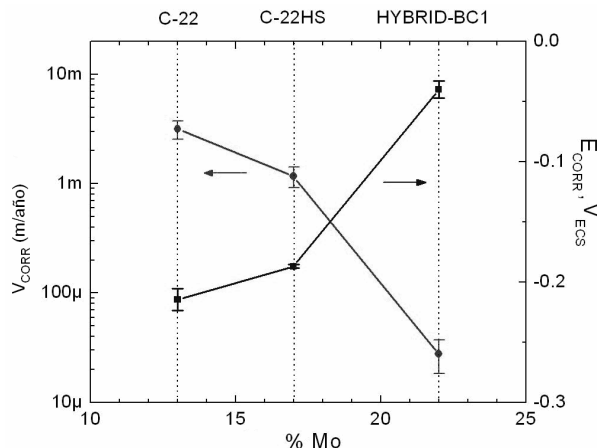


de igual composición química de la fase gama de la matriz [1, 8, 14].

El tratamiento térmico realizado a la aleación C-22HS (Grupo III) incrementó levemente la susceptibilidad de la aleación frente a la corrosión en rendijas comparada con su condición metalúrgica MA (TABLA IV). Sin embargo, la aleación C-22HS envejecida mostró un comportamiento similar al de la aleación C-22 MA, que es considerado muy bueno.

#### Efecto de la composición de la aleación

La velocidad de corrosión generalizada fue obtenida en NaCl 1M y HCl 1M a 90°C, para todas las aleaciones estudiadas en este trabajo. Para los resultados obtenidos en NaCl, todas las aleaciones mostraron el mismo comportamiento pasivo y no se encontraron grandes diferencias en las velocidades de corrosión determinadas. Por el contrario, se encontraron diferencias en el comportamiento de las distintas aleaciones al estudiarlas en HCl. Las aleaciones C-22 y C-22HS presentaron un pico de transición activo/pasiva (Figura 2). Las  $V_{CORR}$  de estas dos aleaciones fueron un orden de magnitud mayores que la correspondiente a la aleación HYBRID-BC1 (Figura 4). La aleación HYBRID-BC1 presentó una zona pseudopasiva con una densidad de corriente promedio mucho mayor a las otras dos aleaciones. La presencia de esta zona pseudopasiva fue relacionada con el mayor contenido de Mo que posee esta aleación, y la mayor densidad de corriente se le atribuyó a su menor contenido de Cr en comparación a las aleaciones C-22 y C-22HS (TABLA I). La  $V_{CORR}$  en HCl disminuyó con el aumento del contenido de Mo, y este comportamiento se asoció al ennoblecimiento del  $E_{CORR}$  (Figura 7).



**Figura 7:** Velocidad de corrosión y potencial de corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo en función del contenido de Mo.

El  $E_{CO}$  de las aleaciones se incrementó con el contenido de Mo. El Mo reduce la velocidad de disolución anódica en el estado activo, incrementa el  $E_{CORR}$  en solución ácida y aumenta el potencial crítico de la corrosión localizada [33-36]. El ennoblecimiento del potencial de repasivación de las aleaciones Ni-Cr-Mo ha sido reportado anteriormente [32]. Es bien sabido que el comportamiento electroquímico de los metales en medios ácidos, determina su susceptibilidad a la corrosión localizada (picado y corrosión en rendijas) [15,21,24,28-31,37].

El potencial de repasivación de la corrosión en rendijas ( $E_{R,CREV}$ ) puede ser expresado, en términos del modelo de acidificación localizada, de acuerdo a la ecuación 3. Donde  $E_{CORR}^*$  es el potencial de corrosión en el medio acidificado dentro de la rendija,  $\eta$  es la polarización necesaria para obtener la una densidad de corriente lo suficientemente alta para mantener una acidificación crítica dentro de la rendija, y  $\Delta\Phi = I \cdot R$  es el decaimiento del potencial dentro de la rendija ( $I$  es la corriente circulante y  $R$  la resistencia óhmica).

$$E_{R,CREV} = E_{CORR}^* + \eta + \Delta\Phi \quad (3)$$



$E_{R,CREV}$  puede ser asimilado al  $E_{CO}$ , determinado en el presente trabajo en NaCl 1M a 90°C.  $E_{CORR}^*$  puede ser asociado al  $E_{CORR}$  medido a 24 horas de inmersión en HCl 1M a 90°C. Los valores hallados del pH dentro de la rendija ( $pH_D$ ) para la aleación C-22 MA en soluciones que contiene cloruros a 90°C son de  $pH_D = 0,5$  [39] y  $pH_D = 0,3$  [38]. Sin embargo, se espera que el valor de  $pH_D$  disminuya con el aumento del contenido de Mo. La asociación de la solución de HCl 1M a la solución dentro de la rendija, es una hipótesis aceptable para fines de comparación.

La Figura 6 muestra los valores de  $E_{CORR}$  y  $E_{CO}$  en función del número PREN para cada aleación. Ambos potenciales aumentan con el PREN indicando una mayor resistencia a la corrosión localizada. Los valores del PREN para las aleaciones estudiadas en el presente trabajo son principalmente afectados por el contenido de Mo. Como en el caso de los aceros inoxidables, el incremento de  $E_{R,CREV}$  con el contenido de Mo fue debido en su totalidad gracias al ennoblecimiento de  $E_{CORR}^*$ , para las aleaciones Ni-Cr-Mo [36]. La diferencia entre los valores de  $E_{CORR}$  y  $E_{CO}$  estuvo en el rango de 0,030 V y 0,050 V. Esto indica que los valores de los términos  $\eta + \Delta\Phi$  en la ecuación 3 fueron muy pequeños. Se espera que la caída óhmica dentro de la rendija sea pequeña, sabiendo que la densidad de corriente a  $E_{R,CREV}$  está por debajo de  $100 \mu A/cm^2$  [40,41]. La propagación de la corrosión en rendijas a potenciales ligeramente mayores que  $E_{R,CREV}$ , parece estar bajo el control de transferencia de carga, y no bajo el control óhmico.

#### 4. CONCLUSIONES

- Todas las aleaciones de níquel estudiadas presentaron una velocidad de corrosión generalizada muy baja en NaCl 1M a 90°C,

independientemente de su composición química y de su condición metalúrgica.

- La aleación HYBRYD-BC1 presentó una velocidad de corrosión generalizada muy inferior a la de las aleaciones C-22 y C-22HS en HCl 1M, a 90°C. Esta diferencia se atribuyó su mayor contenido de molibdeno.
- La aleación HYBRID-BC1 presentó la menor susceptibilidad de la corrosión en rendijas, seguida por la aleación C-22HS y C-22, en la condición metalúrgica MA. La susceptibilidad de la corrosión en rendijas se correlacionó con el contenido de molibdeno de las aleaciones, el cual aumenta cuando disminuye la susceptibilidad a la corrosión en rendijas. Los distintos tratamientos térmicos realizados a la aleación C-22 no produjeron una disminución de su resistencia a la corrosión en rendijas. En cambio, el envejecido realizado a aleación C-22HS (ETT) aumentó levemente su susceptibilidad a la corrosión en rendijas.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] R. B. Rebak, Metallurgical effects on the corrosion behavior of nickel alloys, ASM Metals Handbook, Vol. 13A, Corrosion: Fundamental, Testing, and Protection, pp 279-286, ASM International, 2003.
- [2] Hastelloy C-22 Alloy, Haynes International, brochure H-2019F, 2002.
- [3] Hastelloy C-22HS Alloy, Haynes International, brochure H-2122, 2005.
- [4] Hastelloy HYBRID-BC1 Alloy, Haynes International, brochure H-3174, 2008.
- [5] Martín A. Rodríguez, Cinética de corrosión de la aleación Ni-22Cr-13Mo-3W como material estructural de contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Maestría, Instituto de Tecnología "Prof. J. A. Sabato", Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, 2004.
- [6] Martín A. Rodríguez, Aleación C-22: una Barrera frente a la corrosión en contenedores de residuos nucleares de alta actividad. Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología "Prof. J. A. Sabato", Universidad



- Nacional de General San Martín, Argentina, 2004.
- [7] R. M. Carranza, M. A. Rodríguez y R. B. Rebak, Efecto del potencial sobre la corrosión en rendijas de la aleación C-22. Congreso SAM/CONAMET 2007, San Nicolás, 4 al 7 de Septiembre de 2007.
- [8] A. I. Asphahani, in *Advances in the development of Ni-Cr-Mo-W alloy systems with improved resistance to aqueous corrosion*, The Arabian Journal for Science and Engineering, pp. 317-335, 1989.
- [9] H. M. Tawancy, R. B. Herchenroeder and A. I. Asphahani, High-performance Ni-Cr-Mo-W alloys, *Journal of Metals*, pp. 37-43, 1983.
- [10] P. Crook, N. S. Meck, and N. E. Koon, The corrosion characteristics of a uniquely versatile alloy, Paper 08190, NACE 2008 Conference and Expo, NACE Intl., 2008.
- [11] P. Crook and N. S. Meck, Corrosion performance of a new age-hardenable Ni-Cr-Mo alloy, Paper 08181, NACE 2008 Conference and Expo, NACE Intl., 2008.
- [12] L. M. Pike and D. L. Klarstrom, A new corrosion-resistant Ni-Cr-Mo Alloy with high strength, Paper 04239, CORROSION 2004, NACE Intl., 2004.
- [13] A. K. Mishra and G. S. Frankel, Crevice corrosion repassivation of Alloy 22 in aggressive environments, *Corrosion*, Vol. 64, 11, pp. 869-844, 2008.
- [14] H. M. Tawancy, Precipitation characteristics of  $\mu$ -phase in wrought nickel-base alloys and its effect on their properties, *Journal of Materials Science*, pp. 3929-3936, 1996.
- [15] R. B. Rebak, Factors affecting the crevice corrosion susceptibility of Alloy 22, Paper N°05610, Corrosion/05, NACE Intl., Houston, TX, 2005.
- [16] ASTM G5-94(2004), "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2004), pp. 53-64.
- [17] ASTM G48-03, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2003), pp. 191-201.
- [18] ASTM G192-08, "Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic - Galvanostatic-Potentiostatic Technique" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2008).
- [19] ASTM G102-89(2004), "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements" in *Annual Book of ASTM Standards*, vol. 03.02 (West Conshohocken, PA: ASTM Intl., 2003), pp. 440-446.
- [20] F. Mansfeld, in *Advances in Corrosion Science and Technology Vol. VI*, M. G. Fontana and R. W. Staehle, Editors. p. 163, Plenum Press, New York, NY (1976).
- [21] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion of Metals, NACE Intl. Houston TX, (2005).
- [22] R. M. Carranza, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Paper N° 08579, Corrosion/08, NACE Intl., Houston, TX (2008).
- [23] M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, *Metallurgical Transactions A*, 36A, p. 1179 (2005).
- [24] K. J. Evans, A. Yilmaz, S. D. Day, L. L. Wong, J. C. Estill and R. B. Rebak, *Journal of Metals*, p. 56 (January 2005).
- [25] D. S. Dunn and C. S. Brossia, Paper 02548, Corrosion/2002, NACE Intl., Houston, TX (2002).
- [26] D. S. Dunn, Y.-M. Pan, K. Chiang, L. Yang, G. A. Cragnolino and X. He, *Journal of Metals*, p. 49 (January 2005).
- [27] D. S. Dunn, Y. -M. Pan, L. Yang, and G. A. Cragnolino, *Corrosion*, 62, p. 3 (2006).
- [28] R. M. Carranza, Paper 08580, Corrosion/2008, NACE Intl. Houston, TX (2008).
- [29] K. J. Evans and R. B. Rebak, *Journal of ASTM International*, 4, Paper ID JAI101230 (2007).
- [30] R. M. Carranza, C. M. Giordano, M. A. Rodríguez and R. B. Rebak, Paper 09427, Corrosion/2009, NACE Intl. Houston, TX (2009).
- [31] R. B. Rebak, R. A. Etien, S. R. Gordon, and G.O. Ilevbare, *Corrosion*, 62, p. 967 (2006).
- [32] J. R. Hayes, J. J. Gray, A. W. Szmodis, and C. A. Orme, *Corrosion*, 62, p. 491 (2006).
- [33] E. A. Lizlovs and A. P. Bond, *Journal of the Electrochemical Society*, 122, p. 719 (1975).
- [34] Galvele, Lumsden and Staehle, *Journal of the Electrochemical Society*, 125, p. 1204 (1978).
- [35] R. C. Newman, *Corrosion Science*, 25, p. 331 (1985).
- [36] R. C. Newman, *Corrosion Science*, 25, p. 341 (1985).



- [37] J. R. Galvele, *Journal of The Electrochemical Society*, **123** p. 464 (1976).
- [38] M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, accepted for publication in *Journal of The Electrochemical Society* (2009).
- [39] J. J. Gray, J. R. Hayes, G. E. Gdowski, B. E. Viani and C. A. Orme, *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (3) p. B61 (2006).
- [40] D. C. Agarwal, Nickel and nickel alloys, Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, NY (2003).
- [41] M. A. Rodríguez, R. M. Carranza and R. B. Rebak, Effect of potential on the crevice corrosion kinetics of Alloy 22, Corrosion NACE Vol. 66 No. 1 pp. 015007-1 015007-14 (2010).